



Etats électroniques excités : présentation et performances des méthodes théoriques

Pollet Rodolphe

► To cite this version:

Pollet Rodolphe. Etats électroniques excités : présentation et performances des méthodes théoriques. Etats électroniques excités : présentation et performances des méthodes théoriques, Feb 2013, Orsay, France. cea-00805708

HAL Id: cea-00805708

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-00805708>

Submitted on 28 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



États électroniques excités : présentation et performances des méthodes théoriques

The background of the slide features a photograph of a server room with rows of black server racks. Overlaid on the right side of the image is a 3D molecular model of a complex organic molecule, possibly a dye or a photosensitive material, with red and blue spheres representing atoms and yellow sticks representing bonds.
$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$
$$A_{ia\sigma,jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\tau}) + (i_{\sigma} a_{\sigma} | j_{\tau} b_{\tau})$$
$$- \delta_{\sigma\tau} c_{HF} (i_{\sigma} j_{\sigma} | a_{\tau} b_{\tau}) + (1 - c_{HF}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\sigma\tau} | j_{\tau} b_{\tau})$$
$$B_{ia\sigma,jb\tau} = (i_{\sigma} a_{\sigma} | j_{\tau} b_{\tau}) - \delta_{\sigma\tau} c_{HF} (i_{\sigma} b_{\sigma} | a_{\tau} j_{\tau})$$
$$+ (1 - c_{HF}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\sigma\tau} | b_{\tau} j_{\tau})$$

Journée CPPS | Rodolphe Pollet

Tour d'horizon des méthodes

Formalisme de la fonction d'onde

Méthodes de la chimie quantique

■ précision élevée mais effort de calcul important

- molécules de moins de 50 atomes
- coût en N^5 pour CC2 mais exponentiel pour CASPT2
- base de grande taille (parfois fonctions diffuses)

■ plusieurs familles

- une seule configuration électronique (CC2, CC3, EOM-CCSD) →
- plusieurs configurations électroniques (CASSCF) →
- corrections perturbatives (CASPT2), à effet différentiel →

« boîte noire »
1 configuration
excitations simples

intersections coniques
choix de l'espace actif
et du nombre de solutions (SA)

■ résultats attendus

- CASPT2 ou CC3 (Dalton) comme méthodes de référence
- 0,2—0,3 eV avec CC2, voire 0,1 eV pour $^1(n-\pi^*)$ *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 134110
- méthodes CC adaptées pour les excitations simples (T1 > 90%)

Formalisme de la densité électronique

TDDFT

- bon compromis entre précision et effort de calcul
 - états de basses énergies
 - excitations localisées
 - mono-excitations
- plusieurs approximations
 - LDA, GGA, meta-GGA, hybrides, ...
 - améliorations non systématiques
 - difficultés si transferts de charge, états de Rydberg, interactions dispersives
- résultats attendus
 - déviation absolue moyenne de 0,2—0,3 eV pour les transitions entre singulets
 - > 0,4 eV (hybrides de type PBE0) pour les écarts entre singulets et triplets
 - choix de la fonctionnelle crucial pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$

Suppléments théoriques sur la TDDFT

Éléments théoriques

■ méthode générale

- réponse linéaire du système **réel** à un potentiel **externe** couplé à la densité

$$\delta\rho(r, \omega) = \int d^3r' \chi(r, r'; \omega) \delta v(r, \omega)$$

- pôles de la fonction réponse aux **énergies d'excitation**

■ méthode de Kohn-Sham

- réponse d'un système **sans interaction** à un potentiel **effectif**

$$\delta\rho(r, \omega) = \int d^3r' \chi_{\text{KS}}(r, r'; \omega) \delta v^{\text{eff}}(r, \omega)$$

- pôles de la fonction réponse KS aux énergies de **transitions orbitales**

■ résolution numérique

- formulation de Casida
- problème aux valeurs propres

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

- algorithmes itératifs pour extraire les solutions les plus basses

Approximations habituelles

- « localité temporelle » : approximation adiabatique
 - ρ varie avec t et le potentiel d'échange-corrélation change instantanément
 - aucuns effets de mémoire (histoire et conditions initiales)
 - di-excitations exclues
- « semi-localité spatiale » : approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation
 - pures ou mélangées avec de l'échange HF
 - comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation ?
 - corrections à la *self-interaction* ?
- approximation de Tamm-Dancoff (TDA)
 - $B = 0$ (découplage excitations et dé-excitations)
$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

RT-TDDFT

- intégration des équations de KS dépendantes du temps

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}, t)\right) \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad \phi_i(\mathbf{r}, 0) = \phi_i(\mathbf{r}),$$

- méthodologie

- propagation des orbitales de KS
- propriétés optiques à partir du moment dipolaire induit
- code Octopus

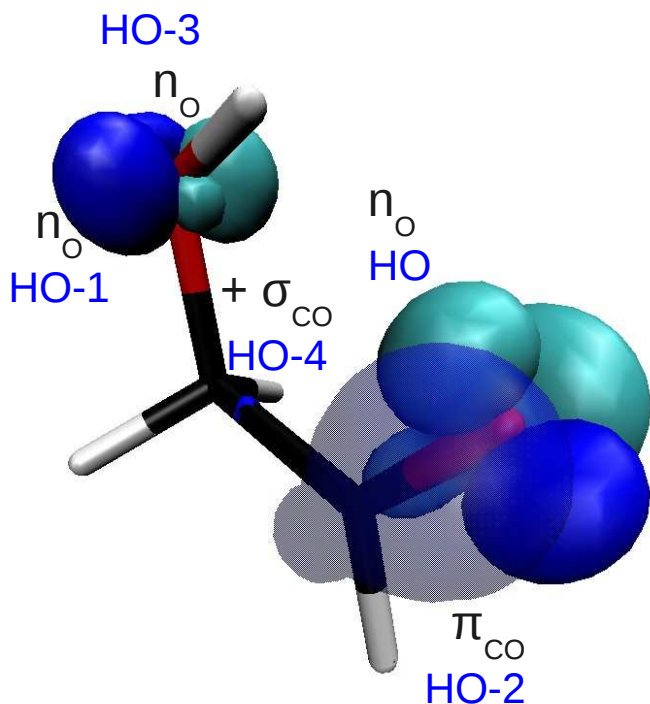
- applications en optique non-linéaire

- laser intense (10^{13} — 10^{15} W/cm²)
- génération d'harmoniques d'ordre élevé
- ionisation multiphotonique

Quelques exemples concrets

Excitation $^1(n-\pi^*)$

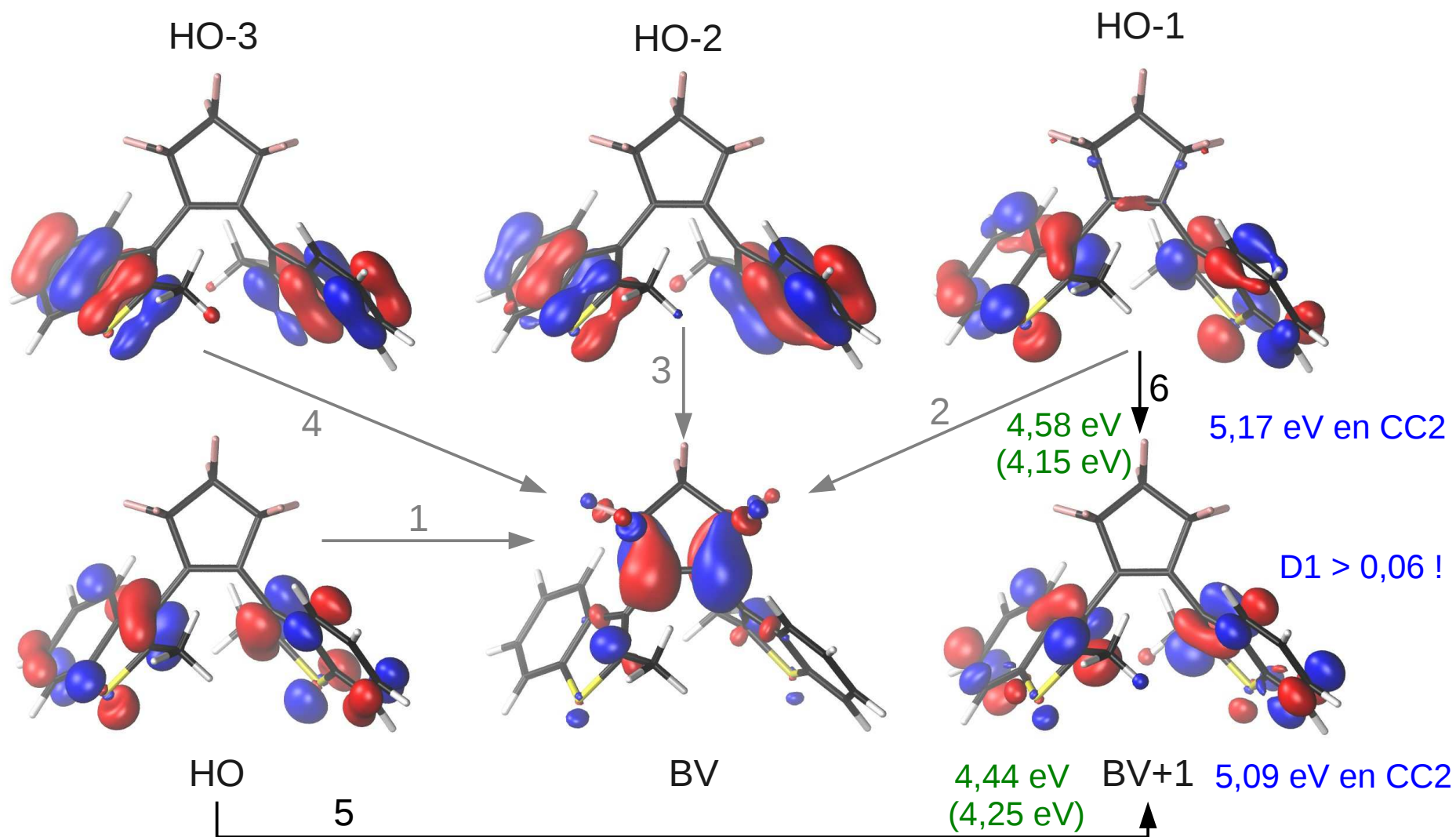
Exp. : 4,52 eV



| méthode | base | énergie (eV) | note |
|-----------|------------|--------------|--------------------------------|
| CC2 | def2-TZVPP | 4,73 | T1 = 95 % D1 > 0,05 ! |
| CASSCF | cc-pVDZ | 4,37 | CASSCF(10,8) |
| SA-CASSCF | cc-pVDZ | 4,58 | CASSCF(10,8) S0,S1,T1 |
| SA-CASSCF | cc-pVDZ | 4,66 | CASSCF(10,8) S0,S1,S2,T1,T2 |
| SA-CASSCF | cc-pVDZ | 4,51 | CASSCF(12,10) S0,S1,T1 |
| SA-CASSCF | def2-TZVPP | 4,51 | CASSCF(10,8) S0,S1,T1 |
| NEVPT2 | cc-pVDZ | 4,63 | CASSCF(10,8) |
| NEVPT2 | cc-pVDZ | 4,67 | CASSCF(10,8) S0,S1,T1 |
| NEVPT2 | cc-pVDZ | 4,69 | CASSCF(10,8) S0,S1,S2,T1,T2 |
| NEVPT2 | cc-pVDZ | 4,70 | CASSCF(12,10) S0,S1,T1 |
| NEVPT2 | def2-TZVPP | 4,61 | CASSCF(10,8) S0,S1,T1 |
| LR-TDDFT | def2-TZVPP | 4,57 (4,59) | B3LYP (TDA) |

Photochromes (collaboration LFP/SIS2M)

LR-TDDFT (B3LYP) / def2-TZVP, excitation laser à 4,66 eV, 45 atomes



En résumé

- LR-TDDFT pour les excitations simples et localisées de grandes molécules
- méthodes post-HF pour la photochimie de systèmes de plus en plus grands
 - décomposition de Cholesky pour le calcul des intégrales biélectroniques
 - méthode RASPT2 (espace actif → RAS1, RAS2, RAS3) *full-CI* *SD ou SDT*
- efforts nombreux et prometteurs pour étendre les applications de la TDDFT
 - états de Rydberg ou à transferts de charge
 - excitations doubles ou multiples
 - Intersections coniques

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX
Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DSM
IRAMIS
SIS2M